

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000791

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-026287
Filing date: 03 February 2004 (03.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

25.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 3 日
Date of Application:

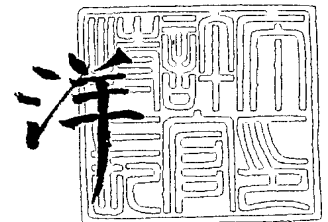
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 6 2 8 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 6 2 8 7]

出 願 人 株式会社トクヤマ
Applicant(s): 財団法人理工学振興会

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0402031
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内
 【氏名】 福山 博之
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 米田 武彦
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 砂押 毅志
【特許出願人】
 【代表出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産
 部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6
【特許出願人】
 【識別番号】 899000013
 【氏名又は名称】 財団法人 理工学振興会
 【代表者】 田中 郁三
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置において、当該酸化物層が、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックスからなる部材を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱し、次いで加熱された当該部材を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持することにより形成されたものであることを特徴とする冷却装置。

【請求項 2】

昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックスからなる部材を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱する方法が、 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で加熱する方法である請求項 1 に記載の冷却装置。

【請求項 3】

発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置において、前記非酸化物セラミックスからなる部材が金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックスからなり、前記酸化物層が当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層であって、該酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l (nm) 及び w (nm) としたときに、 w が 20 nm 以上であり l が 500 nm 以上であり且つ w/l が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラックが実質的に存在しない酸化物層であることを特徴とする冷却装置。

【請求項 4】

発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置において、前記非酸化物セラミックスからなる部材が金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックスからなり、前記酸化物層が当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる厚さ 0.1 ~ 100 μm の酸化物層であって、該酸化物層における前記非酸化物セラミックスと当該酸化物層との界面から少なくとも 20 nm の厚さの領域に空隙が実質的に存在しない酸化物層であることを特徴とする冷却装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 冷却装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子等の発熱体を冷却するための冷却装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の高出力化に伴う発熱量増大に伴い、半導体素子を効率的に冷却することに対する要求が高まっている。このような要求に応えるために高熱伝導率を有する窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスからなる冷却ジャケットを発熱体に熱的に接触せしめ、該冷却ジャケット内部に設けられた空洞に水又は水性溶液を冷却媒として流通させて発熱体の冷却を行なう冷却装置が提案されている。

【0003】

ところが、上記冷却装置においては、冷却ジャケットを構成する非酸化物セラミックスの表面に水分が接触すると加水分解が起こり、その機械的強度が著しく低下するという問題があった。たとえば非酸化物セラミックスとして窒化アルミニウムを用いた場合には、水との接触により表面に水酸化アルミニウムが形成されるとともにアンモニアが生成され窒化アルミニウム焼結体の加水分解が進行してしまう。なお、このとき窒化アルミニウムの表面に形成された水酸化アルミニウムは加水分解を抑制するが、アンモニアの生成によるpHの上昇によってこの水酸化アルミニウムは溶解してしまう。

【0004】

このような問題を解決するために、非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成して非酸化物セラミックスを保護する方法が提案されているが、従来の方法で形成される酸化物層には下地の非酸化物セラミックス層に達するポアやマイクロクラック等の欠陥が存在するため、その保護効果は十分なものとは言えず、この効果を補うためには冷却媒中に含まれるイオン化物を除去する等、冷却媒の管理を厳密に行なう必要があった（引用文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】 特開2000-150752号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところが、冷却媒中のイオン化物を除去するためには専用の装置が必要であり、冷却装置全体のコンパクト化の障害となるばかりでなくコストの面でも好ましくない。そこで、本発明は冷却媒中のイオン化物除去の必要の無い冷却装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、非酸化物セラミックスの表面に前記したような欠陥のない酸化物層を形成することができれば上記目的が達成されと考え、非酸化物セラミックス、特に窒化アルミニウムの表面に良好な酸化物層を形成する方法について鋭意検討を行なった。

その結果、窒化アルミニウムを酸化処理するに際し、酸化性ガス雰囲気中で窒化アルミニウムを昇温・加熱して行くという従来の酸化法で酸化膜を形成した場合には、酸化膜に比較的幅が広く枝分かれの多いクラックが数多く見られるのに対し、窒化アルミニウムの酸化反応が開始される温度（反応開始温度）に達するまでは酸化性ガスを含まない雰囲気中で窒化アルミニウムを加熱し、反応開始温度に達した時点ではじめて窒化アルミニウムと酸化性ガスを接触させて酸化を行なった場合には、上記したような特徴的なクラックの発生が抑制され、窒化アルミニウムの耐水性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷

却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面（以下、「冷媒接触面」ともいう。）の表面には酸化物層が形成されている冷却装置（以下、このような構成を有する冷却装置を単に「標準構成冷却装置」ともいう。）において、当該酸化物層が、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックスからなる部材を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱し（以下、この工程を単に「加熱工程」ともいう）、次いで加熱された当該部材を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持する（以下、この工程を単に「酸化工程」ともいう）ことにより形成されたものであることを特徴とする冷却装置である。

【0009】

上記の方法で得られる“冷媒接触面の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる部材”においては、前記酸化物層の表面に「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部から直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l （nm）及び w （nm）としたときに、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック（以下、「特定クラック」ともいう。）」が、実質的に存在しない。また、通常、非酸化物セラミックスとしては金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とするセラミックスが用いられ、その表面に形成される酸化物層は当該金属又は半金属の酸化物である。したがって、本発明の冷却装置は、前記非酸化物セラミックスからなる部材が金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックスからなり、前記酸化物層が当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層であって、該酸化物層の表面には、特定クラックが実質的に存在しない酸化物層であることを特徴とする標準構成冷却装置であるともいえる。

【0010】

また、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックスからなる部材を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する方法が、 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気中で加熱する方法である場合に得られる部材は、厚さ0.1～100 μm の酸化物層を形成した場合における当該酸化物層において、前記非酸化物セラミックス部分との界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないという特徴を有し、従来の酸化法で形成した酸化物層を有するものと比べて耐水性や耐薬品性、さらには熱伝導性がより一層高いという特徴を有する。したがって、本発明は、前記非酸化物セラミックスからなる部材が金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックスからなり、前記酸化物層が当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1～100 μm の酸化物層であって、該酸化物層における前記非酸化物セラミックスと当該酸化物層との界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しない酸化物層であることを特徴とする標準構成冷却装置をも提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の冷却装置は、その冷却ジャケットが熱伝導性の高い非酸化物セラミックスから成っているにもかかわらず、その接液面が高品質の酸化物層で覆われているため、冷却媒として水や水性溶液を用いても非酸化物セラミックスが劣化することが無い。そのため、冷却媒に含まれるイオン化物の量を厳重に特に管理しなくても長期間安定に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の冷却装置は、冷却ジャケットが、冷媒接触面の表面に特定の酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる部材で構成されている他は従来の冷却装置（標準構成冷却

装置)と特に変わる点はなく、発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている。以下、図面を参照して本発明の冷却装置について説明する。

【0013】

図1に本発明の代表的な冷却装置100の冷却系統図を示す。図1に示される冷却装置は半導体素子や集積回路等の発熱体Bを冷却する発熱体冷却ユニット(I)と冷却媒供給ユニット(II)の2つのブロックからなる。発熱体冷却ユニット(I)では、基板A上に複数の発熱体Bが搭載されており、この発熱体B上には、冷却媒C(例えば水)の供給を受けて発熱体Bを冷却する冷却ジャケットDが設けられている。該ジャケットDは発熱体Bと熱的に接触すると共にその内部に冷却媒Cが通過する流路(空洞)が設けられている。冷却媒としては通常の冷却装置で冷却媒として使用されている液体が特に制限無く使用できるが、管理の容易さから水又は水と水溶性有機溶媒の混合液を使用するのが好適である。水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、エタノール等が好適に使用できる。

【0014】

冷却媒供給ユニット(II)は、冷却ジャケットDに発熱体を冷却するための冷却媒Cを供給するための手段として機能し、タンクF、ポンプG等の冷却媒移送手段及び熱交換器Hを有している。発熱体冷却ユニット(I)と冷却媒供給ユニット(II)は配管Eにより接続されている。冷却媒Cは、冷却媒供給ユニット(II)においてタンクFから出た後、ポンプGで加圧され、発熱体冷却ユニット(I)に送られる。さらに伝熱性媒体Cは、冷却ジャケットDにおいて発熱体Bを冷却した後に、冷却媒供給ユニット(II)に戻り、熱交換器Hにより再度冷却される。なお、図1では熱交換器HはジャケットDからタンクFに戻るラインの途中に設置したが、その設置位置は特に限定されない。また、図示しないが、熱交換器HとタンクFとは一体となったものであってもよい。更に、熱交換器が十分な冷却能力を有するのであれば、タンクFを設ける必要は特に無い。

【0015】

本発明の冷却装置においては、冷却ジャケットが冷却媒との接触により劣化することが無いので、発熱体冷却ユニット(II)に冷却媒中のイオンを除去するための装置を設置する必要は特に無いが、長期間使用すると冷却媒の変質により冷却効率が低下することがあるので、冷却媒の状態を一定の範囲に保つための手段を有するのが好適である。このような手段としては、定期的に或いは連続的に冷却媒の一部または全部を新しい冷却媒に入れ替える手段、または定期的に或いは連続的に冷却媒の一部または全部を精製する手段等が挙げられる。

【0016】

本発明の冷却装置の最大の特徴は、前記冷却ジャケットを特定の方法で表面を酸化した非酸化物セラミックスからなる部材で構成した点にある。ここで、特定の方法とは、非酸化物セラミックスからなる部材を酸素を実質的に固溶させない条件下に当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱(酸化工程)した後、加熱された当該部材を酸素ガスと接触させ、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該部材の表面を酸化する(酸化工程)方法である。この方法(新酸化法ともいう)で形成される酸化物層は欠陥が少ない高品位なものであり、下地の非酸化物セラミックスと水等の冷却媒との接触を遮断し該非酸化物セラミックスを有効に保護する。該酸化物層の厚さは特に限定されないが、基材保護効果及び熱伝導性の観点から0.1~100 μm 、特に0.5~50 μm 、さらには0.8~10 μm であるのが好適である。以下、該方法について詳しく説明する。

【0017】

上記新酸化方法では、先ず冷却ジャケットの形状、または組み立てたときに冷却ジャケットを構成するような形状の非酸化物セラミックス(以下、単に「被処理セラミックス」ともいう)からなる部材(以下、単に「被処理セラミックス部材」ともいう)を準備し、

該部材を酸素が実質的に存在しない条件下に当該被処理セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱する。

【0018】

加熱時の雰囲気を大気等の酸素を多く含む雰囲気とする従来の酸化法では、昇温過程において酸素が被処理セラミックス部材中に固溶し、基材温度が酸化反応の反応開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化層に特定クラック、即ち「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l (nm) 及び w (nm) としたときに、 w が 20 nm 以上であり l が 500 nm 以上であり且つ w/l が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」の発生が避けられない。これに対し、上記新酸化法では昇温中に問題となるような酸素の固溶は起こらないので、被処理セラミックスの酸化反応は反応開始温度に達してから酸素の拡散律速で徐々に進行するので特定クラックが発生しない。なお、この新酸化法で酸化膜を形成した場合、形成される膜厚が厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数（単位面積当たりのクラック数）も従来法と比べてはるかに少ない。

【0019】

このような作用機構の正当性は、以下に説明する窒化アルミニウムを酸素ガス雰囲気中で加熱して酸化したときの酸化挙動からも支持される。即ち、図 2 は、窒化アルミニウムを酸素雰囲気中で 75℃/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に熱重量分析による反応率（%）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっており、下段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示す DTA ($\Delta E/mV$) 及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっている。図 2 に示されるように、窒化アルミニウムを加熱していくと、室温から 1100℃ (1373 K) までは、酸素を固溶するだけで、酸化は殆ど生じないが（I 期）、温度が約 1100℃ に達すると、固溶していた酸素が一気に反応して Al_2O_3 (α -アルミナ) に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる（II 期）。そして、このような急激な反応が収まるとその後の反応は緩やかに進行する（III 期）。これに対し新酸化法では、I 期に相当する酸素の固溶過程がないため、II 期の急激な反応が起こらず始から III 期の穏やかな反応が起こる。なお、このような酸化機構は、窒化アルミニウムに限らず、その他の窒化物セラミックスや炭化物セラミックス等の非酸化物系セラミックスにおいても適用される。

【0020】

新酸化法においては、加熱時の雰囲気を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより加熱時の酸素の基板への固溶を防止でき、酸化時に上記特定クラックの発生を抑止することができるが、不活性ガス中に含まれる酸化性ガスの合計濃度が 0.5 mmol/m^3 (0.00112 vol. \%) を超える場合には、酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍に空隙が形成されてしまう。非酸化物セラミックスと酸化物層との密着強度をより高くするという観点からは、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガス（特に酸素及び水蒸気）の合計濃度を 0.1 mmol/m^3 以下、特に 0.01 mmol/m^3 以下とするのが好適である。

【0021】

ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の非酸化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。また、加熱時の雰囲気とは炉内の実際の雰囲気の意味し、昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックス部材から放出されるガスの影響が加味されたものである。例えば高純度不活性ガスを流通させて昇温・加熱する場合においても、予めデイーガス (degas) 処理を行わない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。この場合、加

熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。なお、本発明において、加熱開始してから被処理セラミックスの温度がさほど高くない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも被処理セラミックスの温度が100℃以上、より好ましくは200℃以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度、特に酸素分子と水分子との合計濃度が上記した範囲となるように管理する必要がある。

【0022】

本発明において、非酸化物セラミックス（被処理セラミックス）としては、金属又は半金属の窒化物又は炭化物で融点若しくは分解温度が酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物セラミックス又は炭化物セラミックスを使用することができる。本発明で好適に使用できる非酸化物セラミックスを具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム等の炭化物系セラミックスを挙げることができる。これらの中でも熱伝導率が高いという観点から、窒化アルミニウム又は窒化珪素を使用するのが好適である。なお、本発明で使用する非酸化物セラミックス部材（被処理セラミックス部材）は、単結晶或いは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス層が混在するもの、さらには焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して非酸化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できるが、安価で入手も容易であるという理由から、被処理セラミックス部材としては、予め任意の所定の形状に成形された窒化アルミニウム或いは窒化珪素の焼結体を使用するのが好適である。

【0023】

たとえば、非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。また、非酸化物セラミックスが窒化珪素焼結体基板である場合には、窒化粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。

【0024】

本発明において、加熱に先立ち被処理セラミックス部材表面を粗面化或いは研磨するといった前処理を行うこともできる。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法による研磨等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物（例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物）の焼結助剤となるような物質或いはその前駆体物質を予め被処理セラミックスの表面に付着させておいてもよい。このような物質としては SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 Li_2O 等を挙げることができる。

【0025】

前記被処理セラミックスを 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する方法は特に限定されないが、前記した様に炉内を高純度不活性ガスで置換しても予めディーガス（degas）処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるため、通常は上記の好適な条件を満足することができない。このため、ディーガス（degas）処理を行なった後に炉内を純度99.99%以上、より好ましくは99.9999%以上、最も好ましくは99.99995%以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に100Pa以下、好ましくは40Pa以下、最も好ましくは20Pa以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス（degas）処理の方法は、表面に吸着している若しくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法で

あれば特に限定されず、室温～100℃の範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが好適である。脱気時の減圧度（炉内の圧力）は特に限定されないが、100 Pa以下、特に20 Pa以下であるのが好適であり、1 Pa以下とするのが最も好ましい。

【0026】

なお、本発明の製法においては、被処理セラミックスの酸化が開始されるまでは被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化反応開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度に加熱した場合には、系内（炉内）に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより（実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば10～80℃/分、好ましくは30～50℃/分で昇温しても）問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ被処理セラミックスに大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。加熱温度が被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃を超えて低い温度である場合、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素等の拡散を起すことなく被処理セラミックスを酸化開始温度に昇温するためには昇温速度を速くしなければならず、被処理セラミックスの形状によってはそのような速い昇温速度で昇温した場合には変形したりクラックが発生したりするという問題が生じる。用いる炉の性能や被処理物セラミックスの形状にもよるが、被処理セラミックスは前記雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より100℃低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度に加熱するのが好適である。

【0027】

ここで酸化開始温度とは、酸化性ガス雰囲気下で被処理セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下に酸素雰囲気中で被処理セラミックスを1～100℃/分、好ましくは75℃/分の昇温速度で加熱したときに、被処理セラミックスの酸化反応率が臨界的(critical)に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で被処理セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウムの大気圧下における酸化開始温度は、図2に示される様に1100℃である。

【0028】

上記酸化工程で被処理物セラミックスを酸化するために使用する酸素ガス又は酸素ガスを含むガス（以下酸化用ガスともいう。）としては、得られる酸化物層に欠陥が少ないという観点から露点が-50℃以下のガスを使用するのが好適であり、-70℃以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度酸素ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。酸化用ガス中の酸素ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から酸化用ガスとしては酸素濃度が50 vol. %以上、特に99 vol. %以上のものを用いるのが好適である。

【0029】

酸化工程においては、被処理セラミックス部材を酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より500℃高い温度以下、特に酸化開始温度より300℃高い温度以下とするのが好適である。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ1000～3000 nmのα-アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るためには、通常0.5～5時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は被処理セラミックスである非酸化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の氧化物からなるが、該酸化物層には被処理セラミックスの種類に応じて窒素や炭素が固溶していてもよい。

上記酸化処理終了後は、酸化処理された被処理セラミックス部材を冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に被処理セラミックス部材が損傷しないように徐冷するのが好適である。

【0030】

このような酸化工程により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、表面に形成される酸化物層には前記したような特定クラック、即ち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l (nm) 及び w (nm) としたときに、 w が 20 nm 以上であり l が 500 nm 以上であり且つ w/l が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴も有する。

【0031】

上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック 1 が図 3 に示される様な形状を有する場合、 $2a \sim 2e$ が各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて l 、 w 及び w/l を求めたとき、 w が 20 nm 以上であり l が 500 nm 以上であり且つ w/l が 0.02 以上、好ましくは 0.01 以上となるクラックユニットが 1 つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック 1 は特定クラックとなる。また、 w/l が 0.02 以上、好ましくは 0.01 以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック 1 は特定クラックとはならない。このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野（半径 30000 nm の視野）10 箇所、好ましくは 50 箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1 視野当たりの平均で 0.2 以下、好ましくは 0.1 以下、最も好ましくは 0.05 以下であることを意味する。但し、下地の非酸化物セラミックスの形状を反映し、或いは酸化膜の成長の仕方によって酸化膜の表面に凹凸ができることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

【0032】

また、加熱工程を、 1 m^3 に含まれる不活性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で行なった場合、引き続き酸化工程で得られる酸化物層は、特定クラックが実質的に存在しないことに加えて、非酸化物セラミックスと酸化物層の界面近傍の酸化物層に空隙若しくは気泡が実質的に存在しない領域（以下、空隙非存在領域ともいう。）を有し、非酸化物セラミックス層と酸化物層との密着強度が非常に高く、熱伝導率も高いという特徴を有する。この空隙非存在領域は、界面からある厚さをもって酸化層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚によらず、20～100 nm の厚さである。ここで空隙若しくは気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率（該領域の全体に占める空隙の体積の割合）が 5 % 以下、好ましくは 3 % 以下、特に好ましくは 1 % 以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が 50～100 nm 程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が 5 nm 以下、好ましくは 1 nm 以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、径が大きくなる傾向が見られる。

【0033】

空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM 写真において白い若しくは薄い色のゆがんだ楕円状（場合によっては多角形の形状に見えることもある）の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM 観察を行なう場合の試料の厚さは 50～100 nm の範囲で均一な厚さとする必要がある。

このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。即ち、TEM観察用の試料作製に広く用いられている集束イオンビーム (FIB) 装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、縦 $50 \sim 100 \text{ nm}$ の領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡 (SIM) により可能である。一般的にSIMはFIB装置に付随しており、このSIM観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM観察を行なう場合の試料の厚さを $50 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

【0034】

本発明の冷却装置が前記したような効果を有するものであることは、以下に示す新酸化法により製造した“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の各種評価結果から明らかである。

〔製造例及び評価結果〕

1. “表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の製造例

長さ 12 mm 、幅 12 mm 、厚さ 0.635 mm の板状で、その主表面の表面粗さが $R_a = 0.05 \mu\text{m}$ の窒化アルミニウム基板 (株式会社トクヤマ製 SH15) を内径 75 mm 、長さ 1100 mm のムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉 (株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型) 内に導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて 50 Pa 以下に減圧した後、窒素ガス (純度 99.99995% 、露点 -80°C) で復圧置換し、流速 $2 (1/\text{分})$ の窒素流通下で 1200°C まで昇温した (昇温速度: $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$)。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス (純度 99.999% 、露点 -80°C) を流速 $1 (1/\text{分})$ で流通させ、そのまま 1 時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板 (試料 1) を得た (降温速度 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$)。

【0035】

上記製造工程において昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ (島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフ GC-8A、検出器: TCD、カラム: ジーエルサイエンス株式会社製 SUS $3 \phi \times 2 \text{ m}$ 、充填剤モレキュラーシーブ $13 \text{ X-S } 60/80$) に導入し、ガス成分を経時的に分析した。その結果昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから 10 分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

【0036】

また、加熱前に窒素置換-真空脱気処理を行わずに単に窒素置換だけとする他は試料 1 と同様にして表面酸化窒化アルミニウム基板 (試料 2) を得た。この製造工程において昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ (島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフ GC-8A) に導入し、ガス成分を経時的に分析した。その結果昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、基板温度が 300°C に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が $1.2 \text{ mmol}/\text{m}^3$ ($0.0027 \text{ vol. } \%$) であり、水が $1.0 \text{ mmol}/\text{m}^3$ ($0.0022 \text{ vol. } \%$) であった。両方の和が $0.5 \text{ mmol}/\text{m}^3$ を超えているので酸化物層の下地との界面近傍に気泡 (若しくは空隙) が発生すると考えられる。また、酸素を流通させ始めてから 10 分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

【0037】

2. 前記製造例で製造された基板の評価

(1) 酸化物層の分析

前記製造例で得られた試料 1 及び 2 の一部を分析用試料とし、それらの酸化物層について、XRD 分析、SEM による表面観察及び TEM による断面観察を行った。これらの分析の具体的方法及び結果を以下に示す。

【0038】

〔XRD 分析〕

試料 1 及び 2 について X 線回折装置（理学電機株式会社製 X 線回折装置 RINT 1200）を用いて XRD 測定を行ったところ、その回折パターンからどちらの試料の酸化物層も α -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射 X 線 Cu-K α 線、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、受光スリット 0.15 mm、モノクロ受光スリット 0.60 mm の測定条件で行った。

【0039】

〔SEM 観察〕

該試料をダイヤモンドカッターにて 5 mm \times 5 mm に切断した後、酸化面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置（日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置 JUC-5000）を用いて Pt コーティングし、FE-SEM（日本電子株式会社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡 JSM-6400）にて該試料表面の観察を行った。観察は加速電圧 15 kV、プローブ電流 5×10^{-11} A、エミッション電流 8 μ A、倍率 10,000 倍で行い、任意の視野を 50 視野観察し、同箇所を写真撮影した。試料 1 の典型的な写真を図 4 に、そのイラストを図 5 に示す。図 4 に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。なお、任意の視野（半径 30000 nm の視野）50 箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、試料 2 についても同様の結果であった。なお、試料 1 及び 2 の破断面の SEM 観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その厚さは平均でそれぞれ 900 nm 及び 930 nm であった。

【0040】

〔TEM 観察〕

まず観察用試料を下記方法で作製した。すなわち株式会社ディスコ製ダイシング装置（DAD320）を用いて試料を試料表面から見て横 1 mm、縦 50 μ m の直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置（SMI2200）にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て 30 kV で行った。走査型イオン顕微鏡（SIM）で直方体状の試料表面を観察しながら、縦 50 μ m を 70 nm になるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は 20 μ m とした。研削する深さは、試料断面の SIM 観察で酸化物層全体と窒化物セラミックスの一部（約 1 μ m）が観察できる深さに設定した。

【0041】

次に FEI 社製電界放射型透過型電子顕微鏡（TECNAI F20）にて、加速電圧 200 kV、スポットサイズ 1、Gun Lens 1、対物絞り 100 μ m で観察した。観察倍率は 50000 倍にて酸化物層と窒化物セラミックスの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。試料 1 の典型的な写真を図 6 に、そのイラストを図 7 に示す。図 6 に示されるように、酸化物層には楕円状の気泡（若しくは空隙）が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ 48 nm の気泡が実質的に存在しない領域（層）が確認された。なお、試料 2 についてはこのような領域は見られず、界面近傍にも気泡が観測された。

【0042】

（2）耐アルカリ性試験

前記製造例と同様に作成した試料を酸化層の一部が露出するようにフッ素樹脂製のシールテープで覆い（露出面積 $S = 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} = 15 \text{ mm}^2 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ）、露出部以外は液に触れないようにして 30 $^{\circ}\text{C}$ の 5% 水酸化ナトリウム水溶液に 5 時間浸漬し、浸漬前後の乾燥重量を測定したところ、試料 1 の浸漬前の乾燥重量を W_b は 166.

5 (mg) であり、浸漬後の乾燥重量を W_a は 166.2 (mg) であった。これらの値に基づいて計算される“浸漬による単位面積当たりの乾燥重量の減少量” (単に重量減少ともいう) は 10 (g/m^2) であった。また、試料 2 の重量減少は 20 (g/m^2) であった。

なお、参照実験として表面酸化処理を施していない窒化アルミニウム基板について同様の試験を行なったところ、重量減少は 113 (g/m^2) であった。

【0043】

3. 比較例

炉内を窒素置換せずに空気流通下で加熱 1200℃まで昇温し、同じく空気流通下に 1200℃で 1 時間保持する他は前記製造例と同様にして表面酸化窒化アルミニウム基板 (試料 3) を得た。得られた試料について前記製造例で得られた基板と同様の分析、評価を行なった。その結果、酸化物層は α -アルミナであることが確認された。また、SEM 観察結果を図 8 及び 9 に、TEM 観察結果を図 10 及び 11 に示す。図 8 及び 9 に示される様に、酸化物層表面には特定クラックが観測された。また、図 10 及び 11 に示される様に、酸化物層と窒化アルミニウム基板との界面には多数の気泡が見られた。更に耐アルカリ性試験における重量減少は 82 (g/m^2) であった。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】本図は、本発明の代表的な冷却装置の冷却系統図である。

【図 2】本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム基板を加熱したときの反応率及び DTA の変化パターンを示すグラフである。

【図 3】本図は、特定クラックを説明するための図である。

【図 4】本図は、製造例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板 (試料 1) の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 5】本図は、図 4 の SEM 写真のスケッチである。

【図 6】本図は、製造例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板 (試料 1) の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 7】本図は、図 6 の TEM 写真のスケッチである。

【図 8】本図は、比較例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 9】本図は、図 8 の SEM 写真のスケッチである。

【図 10】本図は、比較例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 11】本図は、図 10 の TEM 写真のスケッチである。

【符号の説明】

【0045】

(I)・・・発熱体冷却ユニット

(II)・・・冷却媒供給ユニット

100・・・冷却装置

A・・・基板

B・・・発熱体

C・・・冷却媒

D・・・冷却ジャケット

E・・・配管

F・・・タンク

G・・・ポンプ

H・・・熱交換器

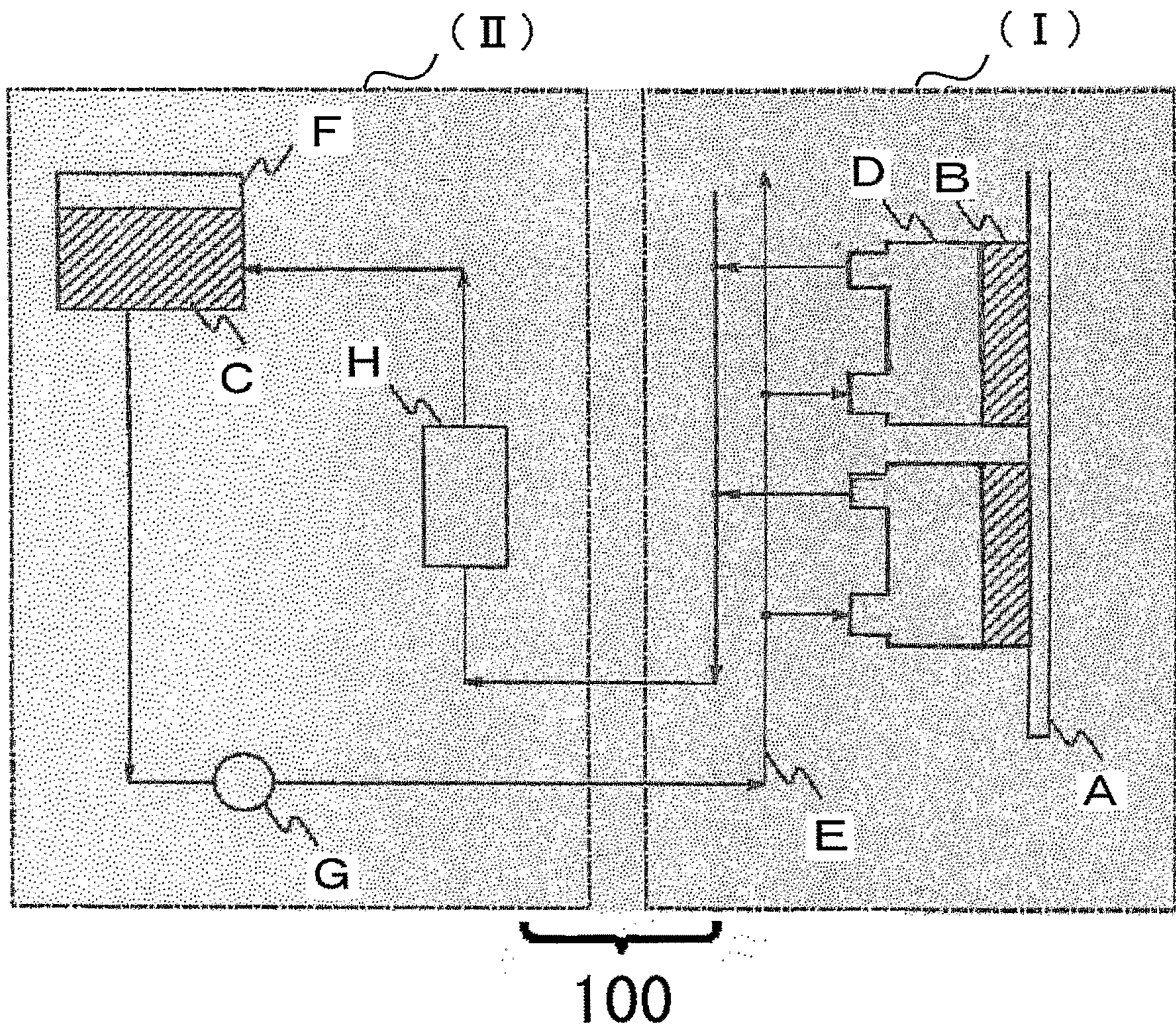
1・・・分岐を有するクラック

2a~2e・・・クラックユニット

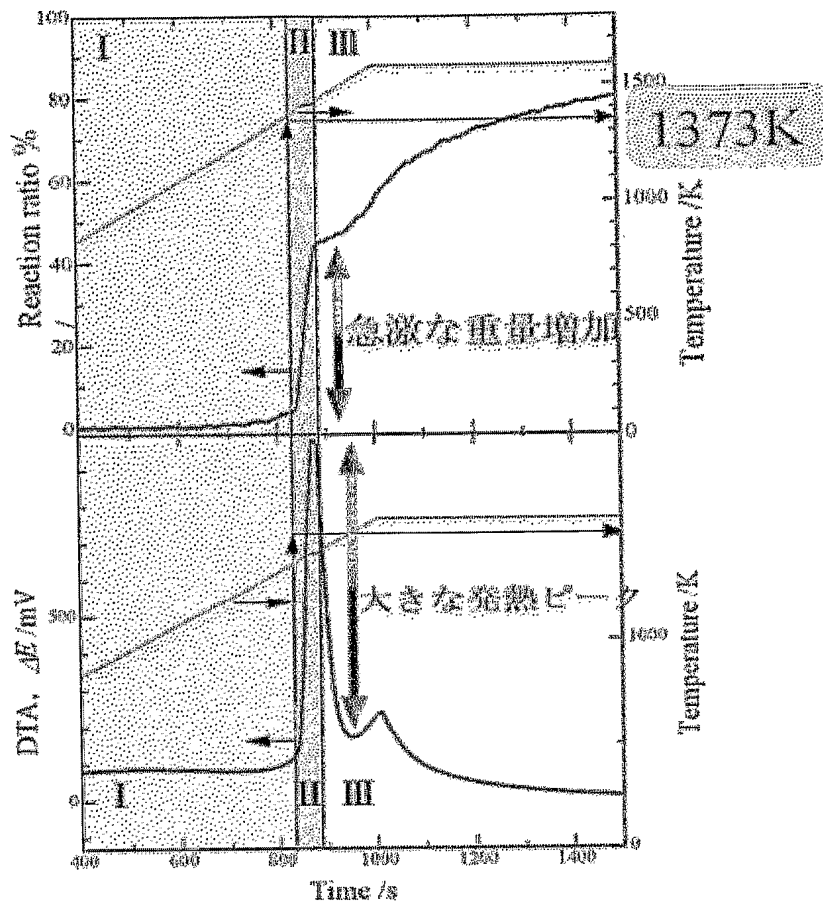
1a~1e・・・各クラックユニットの長さ

W_a ～ W_e . . . 各クラックユニットの最大幅

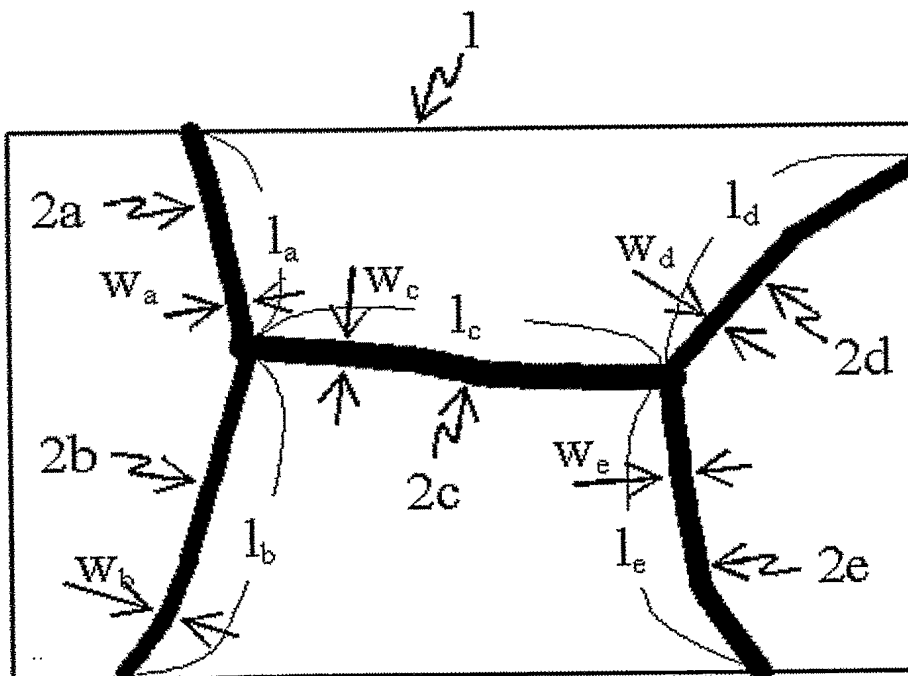
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



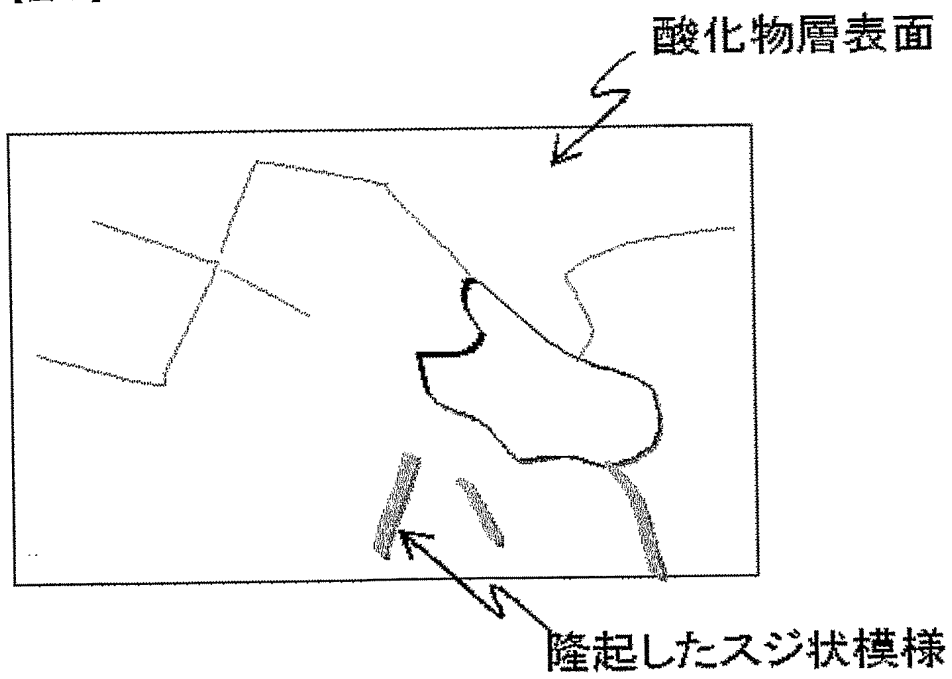
【図 3】



【図 4】



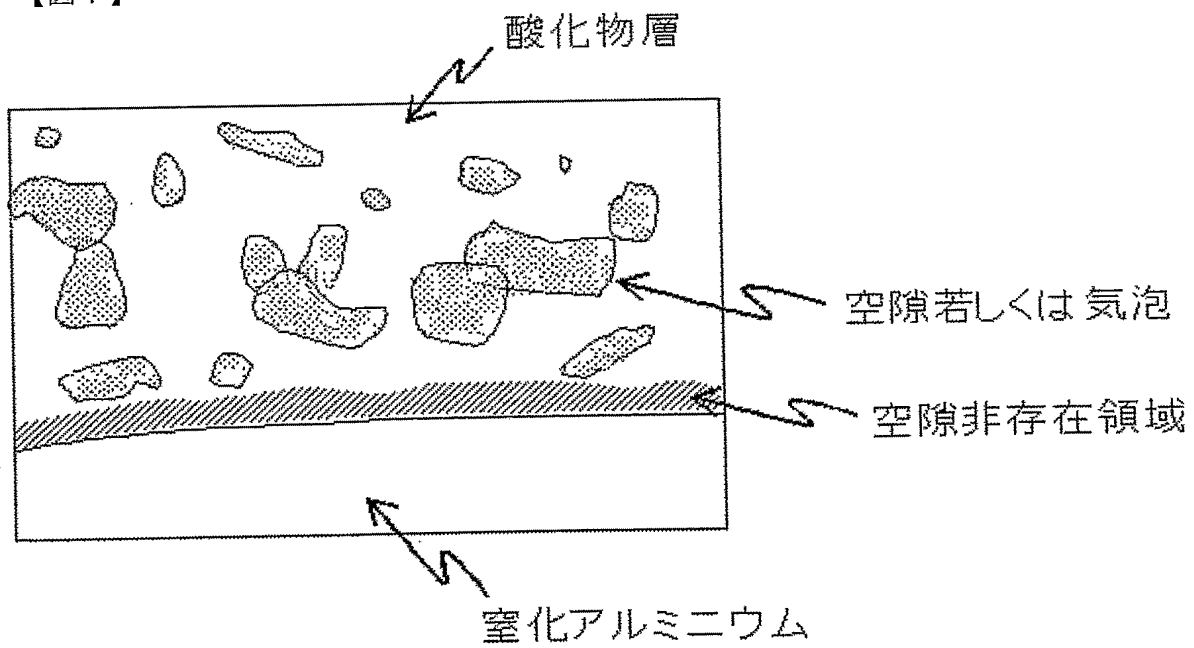
【図 5】



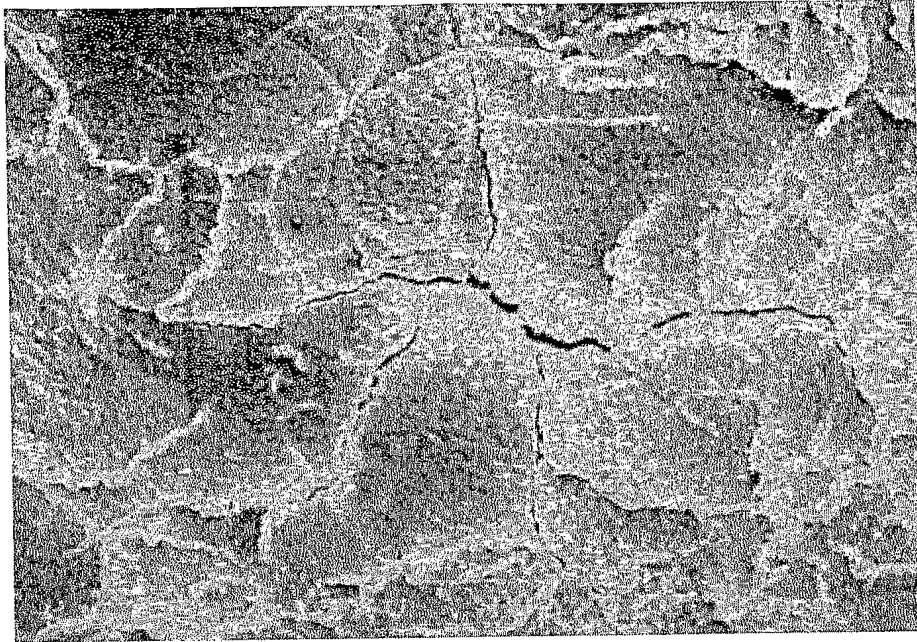
【図 6】



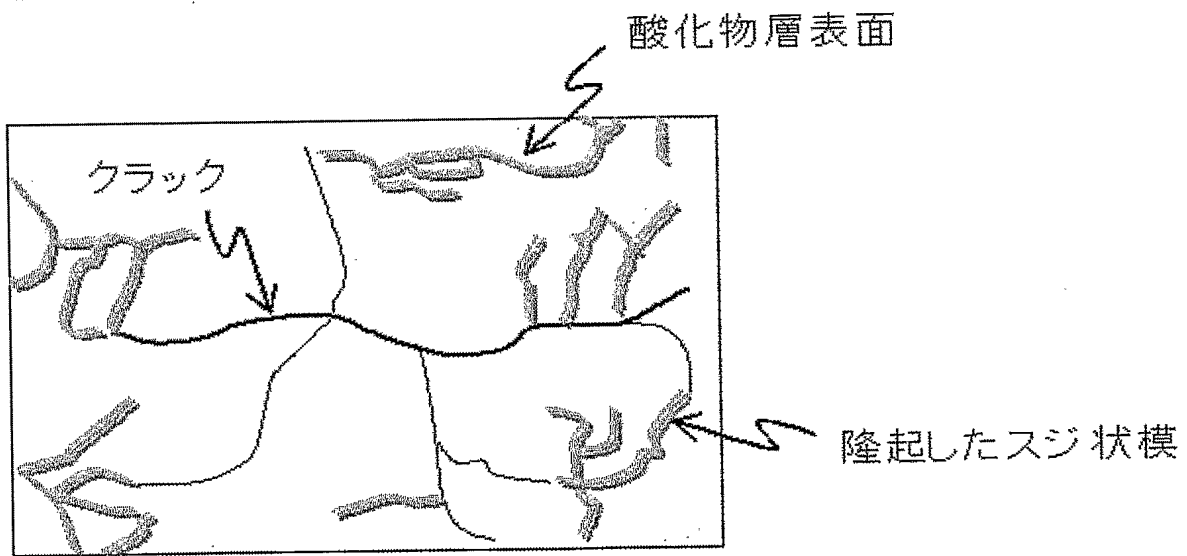
【図 7】



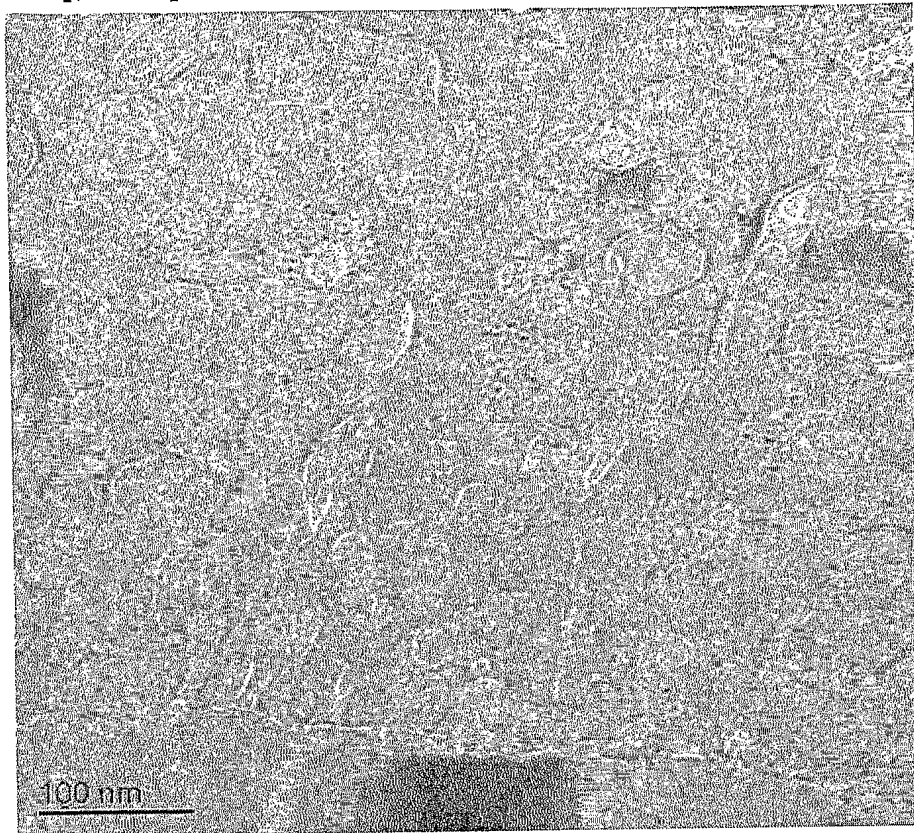
【図 8】



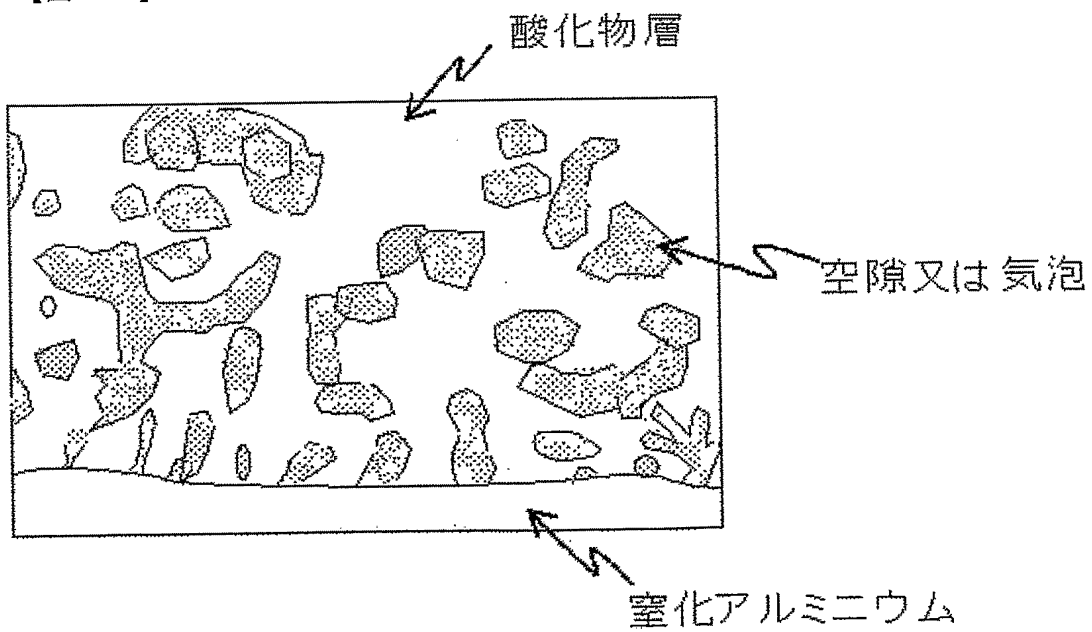
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置であって、長期間安定して効率よく発熱体を冷却することができる冷却装置を提供する。

【解決手段】 冷却ジャケットの接液面に形成される酸化物層を、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックスからなる部材を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱し、次いで加熱された当該部材を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持することにより形成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2004-026287
受付番号 50400172251
書類名 特許願
担当官 鎌田 柁規 8045
作成日 平成16年 4月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 2月 3日
【特許出願人】 申請人
【識別番号】 000003182
【住所又は居所】 山口県周南市御影町1番1号
【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
【特許出願人】
【識別番号】 899000013
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山2-12-1
【氏名又は名称】 財団法人理工学振興会

特願 2 0 0 4 - 0 2 6 2 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1 . 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 4 - 0 2 6 2 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[8 9 9 0 0 0 0 1 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

氏 名

財団法人理工学振興会